

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

Japanese Patent Application Laid-open No.61-179247

ABSTRACT: A fractionable elastic polypropylene which has an inherent viscosity of 1.5-9, exhibits no yield point, has a tensile set not exceeding 150% and contains about 10 to 80% by weight of a diethyl ether-soluble fraction having an inherent viscosity exceeding 1.50. This polypropylene is a direct reaction product and thus need not be separated into its component parts to be a useful elastomer. Also described is the diethyl ether-soluble polypropylene fraction of the direct reaction product which has about 0.5% to about 5% isotactic crystallinity and exhibits birefringence when a film formed from said fraction is viewed under crossed Nicol prisms in a polarizing microscope at about 25- C. or is stretched between crossed polarizing sheets at about 25- C. The diethyl ether-soluble fraction itself is a useful elastomeric material.

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-179247

⑤ Int. Cl.⁴
C 08 L 23/12

識別記号

庁内整理番号
6609-4J

④ 公開 昭和61年(1986)8月11日

審査請求 有 発明の数 7 (全 21 頁)

⑭ 発明の名称 弾性ポリプロピレン

⑮ 特 願 昭60-285860

⑯ 出 願 昭53(1978)7月11日

⑰ 特 願 昭53-83660の分割

優先権主張 ⑱ 1977年7月12日 ⑲ 米国(US) ⑳ 814878

㉑ 1978年6月20日 ㉒ 米国(US) ㉓ 917282

⑭ 発 明 者 ジョン・ウィルフレッツ アメリカ合衆国デラウェア州19803・ウィルミントン・ブ
ド・コレット ロックトンロード 308

⑭ 発 明 者 チャールス・ウィリアム・クロック アメリカ合衆国ペンシルベニア州19350・ランデンバー
グ・ボックス 128

⑮ 出 願 人 イー・アイ・デュボア アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・マーケット
ン・デ・ニモアス・ア ストリート1007
ンド・カンパニー

⑯ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明 細 書

1 発明の名称

弾性ポリプロピレン

2 特許請求の範囲

1. 135～155℃間の主融点を有し、1.5～9の固有粘度を有し、降伏点を示さず、150%を超えない残留伸びを有し、そして1.50を超える固有粘度を有するジエチルエーテル可溶性成分10～80重量%を含有し、該ジエチルエーテル可溶性成分は約0.5重量%乃至約5重量%のアイソタクチック結晶性含有率を有し、そして該成分から形成されたフィルムを約25℃で偏光顕微鏡にて直交ニコルプリズム下に見る時に複屈折を示す分別可能な弾性ポリプロピレン約5～9.5重量部と高度にアイソタクチックポリプロピレン約9.5～5重量部とのブレンドから本質的に成るポリプロピレン。

2. 135～155℃間の主融点を有し、1.5～9の固有粘度を有し、降伏点を示さず、150%を超えない残留伸びを有し、そして1.50

を超える固有粘度を有するジエチルエーテル可溶性成分10～80重量%を含有し、該ジエチルエーテル可溶性成分は約0.5重量%乃至約5重量%のアイソタクチック結晶性含有率を有し、そして該成分から形成されたフィルムを約25℃で偏光顕微鏡にて直交ニコルプリズム下に見る時に複屈折を示す分別可能な弾性ポリプロピレン約60～9.5重量部と高度にアイソタクチックポリプロピレン約40～5重量部とのブレンドから本質的に成るポリプロピレン。

3. 1.50より大きい固有粘度を有するジエチルエーテル可溶性ポリプロピレンであって、該ポリプロピレンは約0.5～約5重量%のアイソタクチック結晶性含有率を有し、且つ該ポリプロピレンから形成したフィルムを約25℃で偏光顕微鏡にて直交ニコルプリズム下に見る時に複屈折を示す、上記のジエチルエーテル可溶性ポリプロピレン約2～9.8重量部と高度にアイソタクチックポリプロピレン約9.8～2重量部とのブレンドから本質的に成るポリプロピレン。

4. フィルムの形態にある135～155℃間の主融点を有し、1.5～9の固有粘度を有し、降伏点を示さず、150%を越えない残留伸びを有し、そして1.50を越える固有粘度を有するジエチルエーテル可溶性成分10～80重量%を含有し、該ジエチルエーテル可溶性成分は約0.5重量%乃至約5重量%のアイソタクチック結晶性含有率を有し、そして該成分から形成されたフィルムを約25℃で偏光顕微鏡にて直交ニコルプリズム下に見る時に複屈折を示す分別可能な弾性ポリプロピレン。

5. 該フィルムが配向されている特許請求の範囲第4項記載のポリプロピレン。

6. フィルムの形態にある135～155℃間の主融点を有し、1.5～9の固有粘度を有し、降伏点を示さず、150%を越えない残留伸びを有し、そして1.50を越える固有粘度を有するジエチルエーテル可溶性成分10～80重量%を含有し、該ジエチルエーテル可溶性成分は約0.5重量%乃至約5重量%のアイソタクチック結晶

性含有率を有し、そして該成分から形成されたフィルムを約25℃で偏光顕微鏡にて直交ニコルプリズム下に見る時に複屈折を示す分別可能な弾性ポリプロピレン約60～95重量部と高度にアイソタクチックポリプロピレン約40～5重量部とのブレンドから本質的に成る特許請求の範囲第4項記載のポリプロピレン。

7. 該フィルムが配向されている特許請求の範囲第6項記載のポリプロピレンフィルム。

8. フィルムの形態にある1.50より大きい固有粘度を有するジエチルエーテル可溶性ポリプロピレンであって、該ポリプロピレンは約0.5～約5重量%のアイソタクチック結晶性含有率を有し、且つ該ポリプロピレンから形成したフィルムを約25℃で偏光顕微鏡にて直交ニコルプリズム下に見る時に複屈折を示す、上記のジエチルエーテル可溶性ポリプロピレン約2～98重量部と高度にアイソタクチックポリプロピレン約98～2重量部とのブレンドから本質的に成るポリプロピレン。

-3-

9. 該フィルムが配向されている特許請求の範囲第8項記載のポリプロピレンフィルム。

10. 押出された管の形態にある135～155℃間の主融点を有し、1.5～9の固有粘度を有し、降伏点を示さず、150%を越えない残留伸びを有し、そして1.50を越える固有粘度を有するジエチルエーテル可溶性成分10～80重量%を含有し、該ジエチルエーテル可溶性成分は約0.5重量%乃至約5重量%のアイソタクチック結晶性含有率を有し、そして該成分から形成されたフィルムを約25℃で偏光顕微鏡にて直交ニコルプリズム下に見る時に複屈折を示す分別可能な弾性ポリプロピレン。

11. 押出された管の形態にある135～155℃間の主融点を有し、1.5～9の固有粘度を有し、降伏点を示さず、150%を越えない残留伸びを有し、そして1.50を越える固有粘度を有するジエチルエーテル可溶性成分10～80重量%を含有し、該ジエチルエーテル可溶性成分は約0.5重量%乃至約5重量%のアイソタクチック

-4-

結晶性含有率を有し、そして該成分から形成されたフィルムを約25℃で偏光顕微鏡にて直交ニコルプリズム下に見る時に複屈折を示す分別可能な弾性ポリプロピレン約60～95重量部と高度にアイソタクチックポリプロピレン約40～5重量部とのブレンドから本質的に成る特許請求の範囲第10項記載のポリプロピレン。

12. 押出された管の形態にある1.50より大きい固有粘度を有するジエチルエーテル可溶性ポリプロピレンであって、該ポリプロピレンは約0.5重量%乃至約5重量%のアイソタクチック結晶性含有率を有し、且つ該ポリプロピレンから形成したフィルムを約25℃で偏光顕微鏡にて直交ニコルプリズム下に見る時に複屈折を示す、上記のジエチルエーテル可溶性ポリプロピレン約2～98重量部と高度にアイソタクチックポリプロピレン約98～2重量部とのブレンドから本質的に成るポリプロピレン。

13. プロピレン以外の重合された α -モノオレフィン単位10モル%まで含有し135～155

-5-

-6-

ックポリプロピレン及び主としてアイソタクチックポリプロピレンを述べている。アイソタクチック

5℃間の主融点を有し、1.5～9の固有粘度を有し、降伏点を示さず、150%を越えない残留伸びを有し、そして1.50を越える固有粘度を有するジエチルエーテル可溶性成分10～80重量%を含有し、該ジエチルエーテル可溶性成分は約0.5重量%乃至約5重量%のアイソタクチック結晶性含有率を有し、そして該成分から形成されたフィルムを約25℃で偏光顕微鏡にて直交ニコルプリズム下に見る時に複屈折を示すことを特徴とする分別可能な弾性ポリプロピレン。

3 発明の詳細な説明

本発明は弾性ポリプロピレンに関する。

結晶性及び無定形ポリプロピレンの両方共良く知られている。結晶性ポリプロピレンは、一般に、少なくとも主としてアイソタクチック又はシンジオタクチック構造から成るものと見なされ、そして無定形ポリプロピレンは、一般に、少なくとも主としてアタクチック構造から成るものと見なされる。ナツタ他の米国特許第3,112,300号及び第3,112,301号は、それぞれアイソタクチ

- 6 -

ク及びシンジオタクチックポリプロピレンに対する構造式はリストナー (Listner) の米国特許第3,511,824号に与えられている。*アタクチック*ポリプロピレンとは、原子の主鎖がすべて同じ平面内にある場合に、該原子の主鎖の上下にランダムに置換メチル基が配列されているポリプロピレンであると定義される。

最も多くの商業銘柄のポリプロピレンは高度に結晶性であり、そしてよく知られているようにプラスチック生成物の製造に使用される。無定形ポリプロピレンも又商業的に入手可能であり、そして一般にわずかな強度のゴム状物質である。無定形ポリプロピレンは通常主としてアイソタクチックポリプロピレン中に小成分として存在し、そして容易に抽出することができる。それらは通常接着剤用途に使用される。

ゴム状ポリプロピレンも又知られている。かか

- 7 -

- 6 -

る生成物は特定の触媒を使用する慣用の重合、通常のポリプロピレンの繰り返し抽出、結晶性ポリプロピレンの化学的処理、及び一連の重合工程により直接に製造されと言われてきた。代表的なゴム状ポリプロピレンはシュラゲ (Schrage) 他に係る米国特許第3,329,741号、ナツタ他に係る第3,175,999号、リストナーに係る第3,511,824号及びゴブラン (Gobran) 他に係る第3,784,502号に記載されている。しかしながら、かかるポリプロピレンは弾性重合体を必要とする生成物における意義ある使用を見出さなかつた。

それ故に、実用的プロセスにより直接反応生成物として製造することができ³実用的弾性特性を有するポリプロピレンに対する要求がある。

本発明は1.5～9の固有粘度を有し、降伏点を示さず、150%を越えない残留伸びを有し、そ

- 8 -

して1.50を超えない固有粘度と約0.5～約5重量部のアイソタクチック結晶性含有率(isotactic crystalline content)を有するジエチルエーテル可溶性画分約10～80重量%を含有し、そして該画分から形成されたフィルムを約25℃で偏光顕微鏡において直交ニコルプリズム下に見る時又は25℃で直交偏光板(crossed polarizing sheets)間で延伸する時に複屈折を示すことを特徴とする分別可能な弾性ポリプロピレンを提供する。

ジエチルエーテル可溶性ポリプロピレン自体も本発明に包含される。

1つの態様においては、本発明は「全重合体」(whole polymer)即ちいかなるポリプロピレン成分の分離も伴わない直接反応生成物それ自体が弾性であり、加硫ゴムと同様な性質を示す、弾性的な分別可能な生成物を提供する。この結果

- 9 -

ポリプロピレンに関して本明細書中に使用した「ジエチルエーテル可溶性画分」又は「エーテル可溶性画分」は分析方法のところで後記した方法により沸騰ジエチルエーテルにて決定される。

本発明のポリプロピレンを説明するに際し使用した弾性の目安は、圧縮成形試験片を1分間につき20インチ(51cm)の速度で72～75°F(22～24℃)にて300%伸びまで延伸し、次いで該試験片が応力が0になるまで同じ速度でただちに回復させた後に圧縮成形試験片中に残留する伸びであると定義される「残留伸び(tensile set)」である。それは標線間の元の長さ又は距離の百分率として表わされる。本発明の全重合体及び好ましいジエチルエーテル可溶性ポリプロピレンは150%を超えない、好ましくは100%を超えない残留伸びを有する。いくつかの試料は75%又はそれより小さい残留伸びを有する。

- 11 -

は、反応条件又はモノマーの割合を、重合期間中に变化させて重合体構造中に交互する「ブロック」を生成せしめる逐次重合(sequential polymerization)を伴うことなく達成される。

「分別可能な」とは、生成物が非均質性であり、従つてジエチルエーテル及びヘキサンの如き溶媒による抽出により容易に分離可能である2つ又はそれより多くの画分から本質的に成ることを意味する。故に全重合体は、本質的に、約10～80重量%(好ましくは40～75%)のジエチルエーテル可溶性画分及び種々の割合の他の画分、典型的には沸騰ヘキサン中に可溶性であるが沸騰ジエチルエーテル中に不溶性の約10～35重量%の画分及び沸騰ヘキサン中に不溶性の約10～55%の画分から成る。

ジエチルエーテル可溶性画分それ自体は本発明の他の態様である。

- 10 -

本発明の重合体は降伏点を示さない。本明細書中に使用した降伏点とは、20インチ(51cm)／分及び25℃にて破断するまで行なわれるASTM法D412の試験において、更に伸びを増加させるのに必要な応力(力)が減少するような歪(又は伸び)値があることを意味する。

実施例を含めて本明細書中に言及した引張り及び応力-歪測定はASTM法D412により0.25インチ(0.64cm)巾及び厚さ0.018～0.080インチ(0.045～0.20cm)の真直ぐな試験片及びダンベル型試験片に関して行なわれ、但し例外として平均値が指示される場合には生成物の2種の試料を試験する。

添付図面は本発明の典型的な重合体(実施例1の重合体)の応力-歪(ヒステリシス)をハーキュレスインコーポレーテッド(Hercules Inc)により販売された先行技術による高速度アイソタ

- 12 -

クタクポリプロピレン、^{*} *Pro-Fax* 6528 (アイソタクチック含有率94%)と比較して示す。実施例1の重合体は20インチ/分(51cm/分)の引張速度及び同じ緩和速度で93%の残留伸びを有する。それは降伏点を示さない。アイソタクチックポリプロピレンは800%の残留伸びを有し(即ち回復を示さない)、そして0.2インチ/分(0.5cm/分)の引張速度及び20インチ/分(51cm/分)の緩和速度で約15%伸びにて降伏点を示す。

本発明の全重合体は1.5~9、好ましくは8~8の固有粘度を有し、そしてジエチルエーテル可溶性画分は1.5より大きい、好ましくは2.5より大きい固有粘度を有する。本明細書中に使用した固有粘度は後の^{*}「分析方法」のところで説明された方法により135℃でデカヒドロナフタレン中で測定される。それはデシリットル/グラム(dI

- 13 -

重合されたプロピレン単位の45%が5個又はそれより多くの連続重合されたプロピレン単位のセグメント中に含有されており、且つかかる単位が各々同じ立体配置を有するポリプロピレンは45%のアイソタクチック含有率を有する。本明細書中に記載したアイソタクチック含有率は当技術分野で公知の方法に従い¹³C核磁気共鳴(nmr)により直接に測定することができ、その好適な例は後の^{*}「分析方法」のところに説明されている。与えられたアイソタクチック含有率に対して、本発明の重合体はそれらの残留伸び及び降伏点が存在しないことによつて示された通り高弾性に弾性である。

全重合体はシンジオタクチック含有率も有する。シンジオタクチック含有率とはメチル基が交互に主鎖の面の上下に存在している重合されたプロピレンのその部分を意味する。シンジオタクチック

- 15 -

/P)にて表わされる。本発明のポリプロピレンは上記エーテル可溶性画分の含有率及び固有粘度が増加するにつれて次第に弾性が増加する。複屈折は、顕微鏡スライド間でエーテル可溶性画分の試料を圧縮することにより形成されたフィルムをホットステージ偏光顕微鏡にて約25℃で直交ニコルプリズム下に見る時に明瞭に見られる。温度が上昇すると、複屈折は上記フィルムの融点の範囲にて消失する。複屈折はエーテル可溶性画分から形成されたフィルムを約25℃の温度で直交偏光板間で圧縮又は延伸する際にも明瞭に見られる。

全重合体は55%又はそれより少ない、好ましくは約25~45%のアイソタクチック含有率を有する。^{*}「アイソタクチック含有率」とは5個の連続した重合されたプロピレン単位が同一の立体配置を有するところの隣セグメントを生じる重合されたプロピレン単位の割合を意味する。故に、

- 14 -

含有率も又¹³C nmrにより直接に測定することができる。

全重合体はASTM法D412により決定された約400 p s i ~ 2500 p s i (28 Kg/cm² ~ 175 Kg/cm²)の範囲の引張強度を有し、エーテル可溶性画分は約100 p s i (17.5 Kg/cm²) ~ 600 p s i (42 Kg/cm²)の引張強度を有する。

各全重合体は後の^{*}「分析方法」のところに記載された方法により決定した約185~155℃間の主融点(major melting point)を有する。

新規な弾性ポリプロピレンのジエチルエーテル可溶性画分はそれらを当技術分野のポリプロピレンの溶媒抽出された画分から区別させる特性を有する。たとえば、それらは \bar{M}_w/\bar{M}_n 比の比較的高い値、ここに \bar{M}_w は重量平均分子量であり、 \bar{M}_n は数平均分子量である、により示された如く

- 16 -

比較的広い分子量分布を有する。Billmeyer, "Textbook of Polymer Science", pp 6-7 (Interscience/Wiley, 1962) 参照。比 \bar{M}_w/\bar{M}_n は本明細書中では分布度 (dispersity) と称する。それはゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により決定される。

ジエチルエーテル可溶性画分も又、対応する全重合体の固有粘度に比して相対的に高い固有粘度を有する。エーテル可溶性画分の固有粘度対全重合体の固有粘度の比は通常 0.5 ~ 0.9 の範囲にある。

更に、ジエチルエーテル可溶性画分は約 0.5 ~ 約 5 重量% のアイソタクチック結晶性含有率を有する。結晶性含有率は複屈折により強く示唆され、融解熱 (ΔH_f) 及び ^{13}C NMR により証明され且つ決定される。 ^{13}C NMR データはこれらの画分の結晶性がアイソタクチックであることを示す。前

- 17 -

合体のエーテル可溶性画分は高度に弾性であるが一般に低い引張強度を有する。それはより結晶性の高いポリプロピレン (即ち、より高いアイソタクチック含有率のポリプロピレン) と組合わせて更に改良された引張強度を有する弾性材料を提供することができる。より結晶性の高いポリプロピレン中のアイソタクチック単位はエーテル可溶性成分中のアイソタクチック単位と共晶を形成して (cocrystallize) 交叉結合した弾性網目を与えると考えられる。

本発明のポリプロピレンは、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 及び MgO 又はそれらの物理的混合物の如き金属酸化物の部分的に水和した表面と有機金属化合物との反応生成物である触媒の存在下にプロピレンを重合することにより製造することができる。有機金属化合物は式 $(\text{RCH}_2)_3\text{M}$ 、ここに M は Ti 、 Zr 又は Hf であり、 R はアリール、アラルキル、

- 19 -

配特性を決定する技術は後記する「分析方法」のところで討論する。

エーテル可溶性画分の性質の前記討論は、ホットメルティング又は押出しを含まない方法により重合混合物から単離された全重合体のエーテル可溶性画分に特に当てはまる。一般に、反応系から単離された如き全重合体は、ホットメルティング、押出し、又は他の二次加工の後よりも高いエーテル抽出可能成分の百分率、即ち約 30 ~ 80 % を示す。この減少は生成物中のより高度に結晶性の成分とエーテル可溶性画分の相互作用によるものと考えられる。

高い分子量及びジエチルエーテル可溶性成分は本発明の重合体の弾性的特性に寄与する重要な因子である。この点において、この重合体は、弾性的な特性がヘキサン中に可溶性の画分に制限されている先行技術の重合体とは異なる。本発明の重

- 18 -

第三級アルキル (たとえば、トリアルキルメチル) 又はトリアルキルシリルであり、且つ RCH_2 基は M に対して β -位置において炭素に結合した水素を有していない、の化合物である。前記したアルキル基は 1 ~ 12 個の炭素原子を含有することができる。

典型的には、上記二つの触媒成分は金属酸化物 1 g につき有機金属化合物 0.01 ~ 1.0 ミリモルの比において反応せしめられる。好ましい触媒は、有機ジルコニウム化合物 (RCH_2)₃Zr、特に、テトラネオフィルジルコニウム (TNZ) とヒドロキシル化アルミナ (Al_2O_3) との、アルミナ 1 g につき有機ジルコニウム化合物約 0.1 ~ 1.0 ミリモルの割合における反応から生ずる触媒である。かかる触媒及びその製造はセターギスト (Satterquist) に係る米国特許第 3,932,307 号に記載されている。好ましくは、ヒドロキシル化アルミナ

- 20 -

は、ヒュームドアルミナを大気水分と平衡させそれにより大気的水分を吸収し、続いて窒素流中で約120～500℃で1分～10時間加熱することにより製造される。適当な触媒は又前記した金属酸化物と前記した他の有機金属化合物との反応生成物を包含し、該触媒は前記したアルミナ触媒上の好ましいネオフィルジルコニウムアルミネートと同じ方法で製造される。代表的な有機金属化合物はテトラネオペンチルジルコニウム、テトラベンジルチタニウム、テトラベンジルジルコニウム、テトラネオペンチルハフニウム、テトラベンジルハフニウム、テトラキス(トリメチルシリルメチル)ジルコニウム、テトラネオフィルチタニウム及びテトラネオペンチルチタニウムを包含する。

好適な触媒の中に包含されるものは、セターギストの米国特許第3,950,269号に従う有機金

- 21 -

反応は大気圧又は5000 p s i (350 Kg/cm²)までの高められた圧力で行なうことができる。パッチ式及び連続重合の両方共使用することができる。通常のパッチ反応時間は約10分～1時間である。反応温度は約0℃～175℃、好ましくは25℃～100℃の範囲にある。

反応媒体中の水素の存在は本発明の重合体の固有粘度を減少させるのみならずジエチルエーテル-可溶性画分の割合を増加させる。それ故に、本発明のポリプロピレンは通常水素ガスの存在下に製造される。故に、アルミナ触媒上のネオフィルジルコニウムアルミネートを50℃で使用する時に、約20 p s i (1.4 Kg/cm²)の水素の分圧は少なくとも1.50、通常は2又はそれより大きい固有粘度を有する少なくとも35%エーテル可溶性画分を含有する生成物を生ぜしめる。水素の量が増加するにつれて、エーテル可溶性画分の割合は、一般にかかる画分の固有粘度を問題となる程に減少させることなく増加する。

- 23 -

属化合物及び金属酸化物の前記した反応生成物を水素化することにより製造された触媒である。

重合プロセスにおいては、普通シクロヘキサンの如き炭化水素中の懸濁液(金属酸化物1gにつき炭化水素約25～50ミリリットル)の形態の触媒を液体形態のプロピレンと接触させるか、又はプロピレンをヘキサン又はシクロヘキサンの如き適当な溶媒中に溶解することができる。これらの種類の媒体の何れを使用するにせよ、触媒はモノマー(1種又はそれより多く)の存在下に各成分を一緒にすることにより製造することもできる。好ましくは、反応媒体は液体プロピレンであり、そして反応は液体モノマー中のポリプロピレンのスラリーの生成を伴う。普通は触媒はプロピレン200,0000～2000,0000gにつき触媒中のジルコニウム、ハフニウム又はチタン1グラム原子の量において存在する。

- 22 -

触媒中のジルコニウム対金属酸化物の比は水素の存在及び不存在下の両方において得られるエーテル-可溶性画分の割合に影響する。故に、アルミナ触媒上のネオフィルジルコニウムアルミネートを使用する割合に、アルミナ1gにつきテトラネオフィルジルコニウム約0.6ミリモルのジルコニウム対アルミナの比は、通常約80重量%のエーテル-可溶性画分を含有する重合体を生ぜしめる。ジルコニウム-アルミナ比が減少するにつれて、エーテル-可溶性画分の割合は増加する。

全重合体の固有粘度及びエーテル-可溶性画分の割合は反応温度により制御することもできる。反応温度が増加するにつれて、固有粘度は減少し、そしてエーテル-可溶性画分の割合は、特に約50℃より高い温度で増加する。

全重合体の残留伸びは、一般に、エーテル-可溶性画分の含有率及び固有粘度が増加するにつれ

- 24 -

て減少する。重合体は、エーテル-可溶性画分の固有粘度が2.5又はそれより高い時、特に低い永久伸びを有する。実施例はかかる重合体を製造する方法を説明する。

プロピレン、水素及び触媒を反応帯域に供給する順序は通常重大な結果を伴わないが、 M が M_f である時にもし触媒をプロピレンが導入される前の少なくとも約5分間水素と接触せしめるならばエーテル-可溶性重合体の割合は増加することが見出された。

過剰のプロピレンを排気した後、ポリプロピレンを慣用の方法により単離することができる。反応媒体が液体プロピレンである場合には、触媒スラリーの一部を成していた残留するいかなる未反応プロピレン及びいかなる揮発性溶媒も除去するのにホットミリング、抽出-押出し、又は蒸気-ストリップングを使用することができる。或いは

- 25 -

通常はジルコニウム1グラム原子につき重合体少なくとも約200.0000グラムである。

本発明のエーテル-可溶性画分は弗醇ジエチルエーテルによる抽出によつて分離される。

本発明のポリプロピレンは、プロピレン以外の α -オレフィンに由来する単位を少量、たとえば全重合体の約10モル%まで含有する共重合体を包含する。かかる α -オレフィンは、本明細書中に記載した本質的特性を変化させることなく共重合により重合体中に偏入することができる。かかる α -オレフィンの代表的なものはエチレン、1-ブテン、1-ペンテン及び1-ヘキセンである。

本発明の全重合体及びエーテル-可溶性画分は広い割合、たとえば2~98重量%にわたつて高圧にアイソタクチックなポリプロピレンとブレンドして有用な特性を有するブレンドを製造することができる。本発明のポリプロピレン約60-

- 27 -

又、生成物混合物をシクロヘキサンの如き液体炭化水素の添加によりゲルに膨潤させることができ、そしてポリプロピレンを沈殿させ且つアセトンの如き液体の添加により可溶な画分に転化することができる。それに続いて、ポリプロピレンは可溶画分により単離される。反応媒体がシクロヘキサンの如き液体である時には、ポリプロピレンはアセトンにより沈殿させ続いて前記した如く可溶画分により単離することができる。

前記した如く、使用する単離方法は回収された重合体中に見出されるジエチルエーテル-可溶性画分の量に影響することがあり得る。

本発明のポリプロピレンは、特にアルミナ触媒上のネオフィルジルコニウムアルミネートが使用される場合に良好な収率で製造することができる。収率はジルコニウム1グラム原子につき重合体約80.0000~1,000.0000グラムの範囲であり、

- 26 -

95重量%及び高圧にアイソタクチックなポリプロピレン40~5重量%を含有するブレンドは一般に弾性的特性を有する。使用した高圧にアイソタクチックなポリプロピレンは少なくとも約85%のアイソタクチック含有率を有する。この値々の商業的ポリプロピレンがあり、その例は前記した"Pro-fax" 6523である。

本発明のポリプロピレンは慣用の弾性体と同じ方法で加工することができる。所望により、生成物はカーボンブラック、無機充填剤、油及び顔料の如き添加剤と配合することができる。ポリプロピレンは弾性的特性を有するフィルム(熱収縮可能なフィルム)、フィラメント、繊維及びシートにおいて使用するため及び織物被覆用途、ワイヤー及びケーブル被覆、ホットメルト接着剤及び射出成形品、圧縮成形品、又はタイヤ及び管の如き押出成形品のために好適ならしめる特性を有する。

- 28 -

れた汎用熱可塑性弾性体である。

一軸方向に配向したストラップ及び一軸又は二軸配向フィルムの如き配向した物体は、全重合体から及び前記した弾性ブレンドから形成することでもできる。一軸方向に配向したフィルムは後の伸びに対する或れた弾性回復を示す。二軸方向に配向したフィルムは包装用途において特に価値がある。何故ならばそれらは延伸包装において望ましい高い伸長性と共に熱収縮包装 (heat shrinkable wrapping) における望ましい低収縮強力の特性を兼ね備えているからである。二軸方向に配向したフィルムは、たとえば、フィルムを二方向に同時的延伸し (通常 400 - 700%) 続いて張力を徐々に緩和することによる公知技術を使用してつくることができる。フィルムは延伸期間中約 125℃まで加熱することができ、その場合に、それは依然として張力下に冷却される。

- 29 -

これらの重合体のブレンドから直接につくることができる。或る用途においては、重合体はより低い分子重及びより狭い分子重分布を必要とする生成物における使用のため、剪断の如き熱的及び機械的処理に付することができる。本発明の特に重要な利点は、直接に製造され、故にかかる生成物の製造に使用されるべきその成分に分離する必要はないところの弾性ポリプロピレンが提供されることである。

本明細書中に言及したいかなる溶媒中の溶解度も下記の如く決定される：

溶媒を丸底ガラスフラスコ中に沸騰するまで加熱する。蒸気は鉛直方向円筒室の外側領域を通つて上昇し、そして還流凝縮器中で冷却される。凝縮物は、その底部にガラス透過器円板を備えた纖維円筒濾紙 (fibre thimble) 又はガラス円筒濾紙中へ滴下させ、その際かかる円筒濾紙は

- 31 -

本発明の重合体は高い柔軟性のための抽出可能な可塑剤の添加を必要とせず、故にミルク、血液及び非経口的流体 (parenteral fluids) の如き液体と接触させて使用される押出された柔軟な管に対しても特に有用である。かかる管はポリエチレン用スクリーを含む押出機及びチュービングダイ及び-ビン機構中の約 390°F 乃至 480°F (200℃乃至 250℃) 間の温度における溶融押出しの如き公知の方法によりつくることができる。管は水を充填した真空ボックス中に押出して生成物を急冷し、その寸法を保持する。通常、全重合体又は高度にアイソタクチックなポリプロピレンと全重合体の弾性的ブレンドがこの用途に使用される。

前記した種類の生成物は全重合体から及びしばしば本発明のジエチル エーテル - 可塑性成分から、及び高度にアイソタクチックなポリプロピレンと

- 30 -

鉛直シリンダーの中心に懸架されている。円筒濾紙は約 1/4 インチ (3mm) より大きくない平均粒径のポリプロピレンの試料 (1~2g) を含有する。円筒濾紙の外壁は熱い溶媒蒸気により取り囲まれそして加熱され、その結果実際の抽出は溶媒の沸騰温度で又はその近傍で行なわれる。抽出は一夜 (少なくとも 15 時間) の抽出期間において 0.01g 未満の損失しか起らないようになるまで続けられる。全操作は窒素及び溶媒蒸気の雰囲気中で行なわれる。抽出した試料の割合は可塑性部分である。

本明細書中に言及した固有粘度は下記の如くして決定される：

25℃にて、ポリプロピレン試料 0.075g を 0.1g / L HHT (2,6-ジ-1-ブチル-4-メチルフェノール) を含有するデカヒドロナフタレン 50ml 中に入れて 135℃の 0.05% の重

- 32 -

量・容量濃度を得、この温度では試料、それを2時間連続攪拌機で攪拌するにつれて試料下に溶解する。溶液をフィルターステッキ (filter stick) を通してカノンウペロード粘度計 (Cannon-Ubbelohde viscometer) 中に注ぎ、それによりその流出時間を溶液単独の流出時間と比較して185℃で測定する。

$$\text{粘度 (cP)} = \frac{\ln \frac{T}{T_0}}{C}$$

T = 溶液の流出時間

T_0 = 溶液の流出時間

C = 濃度 (0.05 g/デシリットル)

本明細書中に言及したアイソタクチック含有率は ^{13}C nmrスペクトルにより下記の如くして決定される：

^{13}C nmrスペクトルはフーリエ変換方式に

- 3 3 -

におけるピークから同じようにして決定される。

^{13}C nmrによる結晶化度

ポリプロピレンの試料を前記した如く ^{13}C nmrにより検査し、次いで溶液が周囲の温度に冷却された後再び検査する時、或る程度の十分に長いアイソタクチック配列の結晶化があるならばmmmmペンタドピークの高さ及び面積の減少があり得る。この差異は重合体の ^{13}C 剛さ (rigidity) の目安であり、動かないようになつたアイソタクチックペンタドに対応する。

熱及び冷重合体溶液の観測された百分率ペンタドアイソタクチック含有率はそれぞれ H 及び C を明記することができる。次いで ^{13}C 剛さは式

$$\%^{13}\text{C} \text{剛さ} = H - \frac{C(100-H)}{100-C}$$

(項 $(100-H)/(100-C)$ は H 及び C

- 3 5 -

において2263 MHzで操作するブルーカー-WH-90 nmrスペクトロメーター (Bruker WH-90 nmr spectrometer) により、187℃で得られる。典型的な運転に対して、10,000回スキヤンが採用される。ラジオ周波数パルスは60°傾いた角度を与えるように調節される。試料は安定剤として0.05重量% BHTを含有する1ml o-ジクロロベンゼン及び1ml ジデューテトラクロロエタンの混合物中の重合体0.2 gの溶液として試験にかけられそして標準としてテトラメチルシランが試験にかけられる。 ^{13}C nmrアイソタクチック含有率は ^{13}C メチル共鳴の全面積で割つた約2.17 ppmにおけるmmmmペンタドピーク (mmmm pentad peak) の面積である；Zambelli et al；Macromolecules, 6, 925 (1973) 参照。シンジオタクチック含有率は約2.02 ppm

- 3 4 -

の非アイソタクチックペンタドの絶対値を同じ水準にするように使用される。)

$\%^{13}\text{C}$ アイソタクチック剛さは差動走査熱量法により測定された結晶化度と相関関係がある (下記参照)。 $\%^{13}\text{C}$ アイソタクチック結晶化度は、式、 $\%^{13}\text{C}$ アイソタクチック結晶化度 = $0.625 \times (\%^{13}\text{C} \text{アイソタクチック剛さ})$ により得ることができる。係数0.625はProfox[®] 6523を包含する多数のポリプロピレンに対する $\%^{13}\text{C}$ アイソタクチック剛さに対して2.4 hf (下記参照)をプロットすることにより得られた直線の傾きである。

本明細書中で言及した融点は差動走査熱量法 (dsc) により決定された主融点である。10-20 mmの試料を20℃/分で-40℃から200℃まで加熱し、5℃/分で200℃から-40℃まで冷却し、そして10℃/分で-40℃から

- 3 6 -

200℃に再加熱する。~~再加熱操作において得られた熱移動~~ 主
 融点は再加熱操作において得られた熱移動
 (heat flow) / 温度曲線から得られ、そし
 てその曲線上の主吸熱ピークにおける温度である。
 エーテル可溶性画分の融点は最初の加熱により決
 定される。以下の実施例におけるエーテル可溶性
 画分のすべては比較し得る熱履歴(揮発分を除去
 するために70℃/4時間、続いて室温貯蔵する)
 を有していた。操作を更に討論するために、*Ke*,
 * Methods
 * Newer of Polymer characteri-
zation * p. 350 (Interscience,
 1964) 参照。

融解熱による結晶化度

融解熱、 Δh_f は dsc 融解ピークにより取囲
 まれた面積から計算される。開始及び停止温度、
 即ち、面積を計算するのに使用されるべき曲線の
 部分を決定する下限及び上限は基線からの曲線の

- 37 -

$\Delta h_f / 50 \times 100$ 、又は $2\Delta h_f$ に等しい。

複屈折 (Birefringence or double
 refraction) は異方性材料中の種々の方向
 における分極性における差に対応して、偏光され
 ている光の屈折率の差から生じる良く知られた光
 学的現象である。それは偏光顕微鏡下に微細な詳
 細を観察することができ、そして更に簡単にはフ
 イルムを二枚の直交した偏光板間で延伸しそして
 これらの偏光板を通して見た時に多色のスペクト
 ルパターンとして観察することができる。下記実
 施例においては両方法を使用する。たとえば、
 Battista, * *Fundamentals of High*
Polymers *, pp 97 - 98 (Reinhold,
 1958); Seymour, * *Introduction*
of Polymer chemistry *, pp 284
 - 285 (McGraw-Hill 1971); 及び
 Tanford, * *Physical chemistry of*

- 38 -

偏光として視覚により選択される。使用した式は
 $\Delta h_f = \text{面積} / Km$ 、ここで K は、温度には依存
 しないと仮定された、且つ公知の熱移動を有する
 インジウムの使用により決定された目盛定数
 (calibration constant) であり、そ
 して m は試料の質量である。値はカロリー/グラ
 ムとして報告される。*Ke* (上記)、pp 357
 ~ 359 参照。

結晶性重合体の質量分率、 X_c は、式 $\Delta h_f =$
 $X_c \Delta h_o$ 、ここで Δh_f は重合体1グラムのた
 りの融解熱であり、 Δh_o は純粋な結晶1グラム
 あたりの融解熱である。~~Mark 及び~~ Mark 及び
 Tobolsky, * *Polymer Science and*
Materials *, p 180 (Interscience
 /Wiley, 1971) 参照。ポリプロピレンに
 対しては、1グラムにつき50カロリーの Δh_o
 の値が提議された。百分率として表わした X_c は

- 38 -

Macromolecules *, pp 116 - 118
 (Wiley, 1961) 参照。

本発明 以下の実施例により更に説明する。特記
 しなければ部及び百分率は重量による。

重合及びそれに先立つすべての段階から酸素及
 び水を排除するように各実施例において注意する。
 使用したすべての材料は高純度である。触媒スラ
 リーを真空下に形成し、すべての移動は真空下
 に行なう。注釈をつけた以外は、各実施例において、
 アルミナ支持体はヒュームドアルミナを大気中の
 水分と平衡させ続いて得られる生成物を真空流中
 で400℃で4時間加熱し、そして真空下に冷却
 することにより製造する。

実施例 1

攪拌機を備えた1Lステンレス鋼オートクレ
 プを排気しながら150℃で2時間加熱する。真
 空源は遮断し、真空を300 psi (21 kg/cm²)

- 40 -

の圧力になるまでオートクレーブに充填し、そして系を室温に冷却させる。

シクロヘキサン40 ml中で14時間アルミナ(Al_2O_3)1gを攪拌し、トルエン20 ml中のテトラネオフィルジルコニウム0.86ミリモルの溶液を加え、そして1時間又はそれ以上攪拌することにより触媒のスラリーを調製する。スラリーを、重合に使用されるオートクレーブ中に減圧によりその内容物が注入され得るように設計された75-mlステンレス鋼シリンダーに注射器により移送する。

シクロヘキサン(450 ml)をウエルム酸性アルミナ(Woelm acid alumina)の床を通してガラス容器中に到らしめ、次いで大気圧に予め排気されたオートクレーブ中へ減圧下に通過させ、そして減圧でバッチする。オートクレーブを1分間約50 mmの圧力に排気し、そして500

- 41 -

ロビオネート]ソタン)0.8gを含有するアセトン約700 mlと共にブレンダー中で攪拌する。戸過、空気乾燥及び真空オープン中70-80℃で4時間乾燥した後、ポリプロピレン1024gが小片状固体(crumb-like solid)として得られる。225℃で圧力した試験フィルムは非粘着性であり、適度に強く、伸長性であり、且つ弾性である。重合体の固有粘度は5.5であり、 1.8 C nm r によるアイソタクチック含有率は37%である。その融点は151℃である。

生成物は31の固有粘度を有する46.5%ジエチルエーテル可溶性画分を含有する。複屈折は、この画分から形成されたフィルムを室温で直交偏光板間で延伸される時明瞭に見られる。エーテル可溶性画分の固有粘度対全重合体の固有粘度の比は0.56である。シンジオタクチックペンタッドの減少は 1.8 C nm r からは観測されない。2%

- 43 -

rpm(22℃で圧力90 psi(6.8 kg/cm²))で攪拌しながらプロピレン126gを仕込む。水系を全圧115 psi(8.0 kg/cm²)(水系の分圧25 psi(1.8 kg/cm²))となるように注入する。溶液を50℃に加熱し、触媒スラリーを注入し、然る後、温度を約5分間にのたり70℃に上昇させる。次いで系をそれが初めて50℃(全圧97-200 psi)(6.8-14 kg/cm²)に到達する時点から1時間50-52℃に保ち、そしてオートクレーブを排気し、冷却しそして開放する。回収される粘性混合物を三つの殆んど等しい部分に分割し、そして各々をアセトン約700 mlと共にブレンダー中で攪拌する。生成する固体を戸過により分離し、一緒にし、そしてイルガノツクス1010(Irganox[®] 1010)酸化防止剤(テトラキス-(メチレン3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プ

- 42 -

のアイソタクチック結晶化度は 1.8 C nm r により決定され、58℃の融点及び 1.6 cal/g の Δh_f が観測される。分布度は7.6に等しい。フィルムを約25℃でホットステージ偏光顕微鏡にて直交ニコルプリズム下に見る時にも明瞭に見られる。温度を1分間に10℃にて上昇させる時、複屈折は約78℃で消失する。

全重合体の30ミル(0.76 mm)フィルムを、180℃にて生成物の試料を熱圧縮成形により製造する。このフィルムの試料を1分間につき20インチ(51 cm)で延伸し、そしてただちに同じ速度で応力0に回復させる時、それらは98%の平均残留伸びを示す。このフィルムの他の試料は破断までの応力-歪試験において620%伸びにおける966 psi(6.8 kg/cm²)の破断時引張強度を示す。これらの決定においては降伏点は観測されない。

- 44 -

実施例 2

攪拌機を備えた1ℓステンレスオートクレーブを排気しながら、150℃で2時間加熱する。真空源を遮断し、プロピレンを50 psi (3.5 kg/cm²)の圧力になるようにオートクレーブに仕込み、そして系を室温に冷却せしめる。

アルミナ1g、トルエン30ml中のテトラベンジルハフニウム0.29mmolの溶液及びシクロヘキサン40mlを17時間攪拌することによりアルミナ上のベンジルハフニウムアルミネート触媒のスラリーを調製する。

オートクレーブを排気して過剰のプロピレンを除去し、約50mmHgにて1分間排気し、そして水/メタノール中で冷却する。200rpmでの攪拌を開始し、そしてオートクレーブにプロピレン168gを仕込む。攪拌速度を500rpmに増加させ、系を25℃(圧力155 psi) (10.8

- 45 -

時間乾燥して固体ポリプロピレン40.9gを得る。生成物の固有粘度は8.2であり、¹³C NMRによるアイソタクチック含有率は45%である。融点は145℃である。

ジエチルエーテルで抽出すると、生成物は全重合体の39.1%を構成し、4.7の固有粘度を有するエーテル可溶性画分を含有することが見出される。エーテル可溶性画分の固有粘度対全重合体の固有粘度の比は0.57である。この画分から形成されたフィルムを室温で直交偏光板間で延伸する時に明瞭に見られる。1%のアイソタクチック結晶化度は¹³C NMRにより決定され、そして57℃の融点及び1.5 cal/gのΔHfが観測される。シンジオタクチックペンタッドにおける減少は¹³C NMRにおいては観測されない。分布度は5.1に等しい。視屈折は、フィルムをホットステージ偏光顕微鏡にて直交ニコルプリズム下に

- 47 -

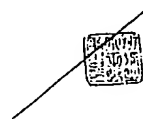
kg/cm²)に加熱し、そして水を水分圧25 psi (1.8 kg/cm²) (全圧180 psi) (12.6 kg/cm²)となるまでオートクレーブに導入する。次いで触媒スラリーを実施例1における如くして注入する。~~系~~系を85分間にわたり75℃に加熱し、次いで72-77℃で自己発生的圧力(400-435 psi) (28.0-30.5 kg/cm²)にて加熱し、然る後オートクレーブを排気しそして冷却する。

生成物をブレンダー中でシクロヘキサン300mlと共に攪拌してそれをゲルに転化させる。次いでアセトン1ℓを加え、混合物を約1時間攪拌し、生成物を濾過により分離する。それをイルガノックス[®] 1010 (Irganox[®] 1010) 酸化防止剤0.3gを含有する新しい^{アセトン}1ℓと共にブレンダー中で攪拌し、濾過により分離し、空気乾燥し、そして真空オーブン中で70-80℃にて4

- 46 -

約25℃にて見る時にも明らかに見られる。温度を1分間に10℃で上昇させる時復屈折は約98℃で消失する。

全重合体の18ミル(0.45mm)フィルムを生成物の試料を180℃にて熱圧縮成形することにより製造する。このフィルムの試料を1分間につき20インチ(51cm)にて伸張させ、そしてただちに同じ速度で応力0まで回復せしめる時に、それらは106%の平均残留伸びを示す。破断までの応圧-歪試験におけるこのフィルムの他の試料は510%伸びにおける2280 psi (160 kg/cm²)の破断時平均引張強度を示す。これらの決定に際して降伏点は観測されない。



- 48 -

実施例 8

攪拌機を備えた1ℓステンレス鋼オートクレーブを排気しながら150℃にて2時間加熱する。真空源を遮断し、プロピレンを50ps i (3.5 kg/cm²)の圧力にオートクレーブに仕込み、そして系を室温に冷却せしめる。

アルミナ1.0g、トルエン4.0ml中のテトラネオペンチルジルコニウム0.8ミリモルの溶液及びシクロヘキサン4.0mlを16時間攪拌することにより触媒のスラリーを製造する。

オートクレーブを排気して過剰のプロピレンを除去し、約50mmにて1分間排気しそして水中で冷却する。200rpmでの攪拌を開始し、そしてオートクレーブにプロピレン168g仕込む。攪拌速度を500rpmに増加させ、系を27℃(圧力165ps i; 1.15 kg/cm²)に加熱し、そして水系を水系分圧が25ps i (1.8 kg/cm²)

- 49 -

40mmであり、融点は150℃である。

ジエチルエーテルで抽出すると、生成物は全重合体の50.8%を構成するエーテル可溶性画分を含有しそして4.8の固有粘度を有することが見出される。エーテル可溶性画分の固有粘度対全重合体の固有粘度の比は0.89である。この画分から形成されたフィルムが室温で直交偏光板間で延伸される時に複屈折が明らかに見られる。73℃の融点及び1.3 cal/gのΔh fが観測される。分布度は4.6に等しい。

全重合体の29ミル(0.73mm)フィルムを、上記生成物の試料を180℃で熱圧縮成形することにより製造する。このフィルムの試料を1分間につき20インチ(51cm)にて引き伸ばし、そしてただちに同じ速度で応力0に回復せしめる時に、それらは54%の平均残留伸びを示す。このフィルムの他の試料は成断までの応力-歪試験に

- 51 -

(全圧190ps i; 13.8 kg/cm²)となるまでオートクレーブ中に導入する。次いで触媒スラリーを実施例1の如くして注入する。系を16分間にわたり50℃に加熱し、次いで自己発生的圧力(270-300ps i; 1.89-2.10 kg/cm²)にて50-54℃で1時間加熱し、然る後オートクレーブを排気し、冷却する。

生成物をブレンダー中でシクロヘキサン400mlと共に攪拌してそれをゲルに転化させる。次いでアセトン1ℓを加え、混合物を約1分間攪拌し、そして生成物を濾過により分離する。それをIrganox[®] 1010酸化防止剤0.3gを含有する新しいアセトン1ℓと共にブレンダー中で攪拌し、濾過により分離し、真空オーブン中で70-80℃にて4時間空気乾燥して固体ポリプロピレン81.7gを得る。生成物の固有粘度は5.4であり、¹³C_{nmr}によるアイソタクチック含有率は

- 50 -

において730%の伸びにおける1500ps i (105 kg/cm²)の成断時平均引張強度を示す。これらの決定に際して降伏点は検測されない。

実施例 4

重合体調製

シクロヘキサン487ml中の活性化アルミナ19gのスラリーを窒素雰囲気下に乾燥ガラスビン中に入れる。トルエン24ml中のテトラネオフルジルコニウム4.8ミリモルの溶液を攪拌しながら加える。ビンを密封し、そして触媒スラリーを電磁攪拌機を使用して一夜攪拌する。

乾燥した5ガロン(19ℓ)反応器をプロピレンでバージして湿素を除去し、次いでプロピレン3800gを仕込む。25℃に加熱した後、水系を加えて、90ps i (6.3 kg/cm²)だけ反応器圧力を増加させ、そして触媒スラリーを500rpmで攪拌しながら実施例1の方法により注入す

- 52 -

る。反応温度は触媒を添加すると35℃に増加する。熱を加えて反応器温度を40℃に上昇させる。1時間の反応期間にわたつて反応器温度は40-64℃であり、圧力は235-325 psi (16.4-22.7 kg/cm^2) である。反応の進行期間中、温度を反応器からガスを放出することにより或る程度に制御し、追加量の水素を注入して排気により損失された水素を補充する。

ポリプロピレン生成物を120℃までの温度で2本ロールゴムミルにより粉碎して触媒を除去する。この時点で安定剤(3-メチル-6-tert-ブチルフエノール3モルとクロトンアルデヒド1モルとの縮合生成物0.2% ("Topanol" CA) 及びジラウリルチオジプロピオネート ("Cyanoz" LTDP) 0.5%) も添加する。1948%の重量を有する安定化されたポリプロピレンを得る。生成物を2本ロールゴムミル上に180℃で5分

- 53 -

間下に見る時にも明瞭に見られる。温度を1分間につき10℃で上昇させる時に、複屈折は59℃で消失する。

全重合体の31ミル(0.78 mm) フィルムは85%の平均残留伸びを示す。破断時のその平均引張強度は725%伸びにて920 psi (65 kg/cm^2) である。降伏点は観測されない。

同じ重合体の79ミル(2.0 mm) フィルムをASTM条件下に23℃で20インチ/分(51 cm/分) にて700%まで一軸方向に延伸せしめ、そして同じ速度で応力がなくなるまで緩和させた。得られる試料は元の長さの330%であり、これは延伸比2.3を示す。引張られた試料は20インチ/分(51 cm/分) にて180%伸びにおいて2206 psi (154 kg/cm^2) の破断時引張強度を示す。それはただちにこの道から完全に回復し非常に高い弾性を示す。降伏点は観測されない。

- 55 -

間置いて痕跡量の触媒を除去する。その固有粘度は3.8であり、アイソタクチック含有率は86%であり、融点は146℃である。

200%の試料を沸 ジエチルエーテルで抽出すると生成物は、全重合体66%を含有し且つ1.9の固有粘度を有するエーテル可溶性画分を有することが見出される。エーテル可溶性画分の固有粘度対全重合体の固有粘度の比は0.58である。複屈折はこの画分から形成されたフィルムが室温で直交偏光板間で延伸される時明瞭に見られる。

3%のアイソタクチック結晶化度が $^{13}\text{C}_{\text{NMR}}$ により決定され、そして57℃の融点及び1.6 cal/g の Δh_f が得られる。シンジオタクチックペンタッドの減少は $^{13}\text{C}_{\text{NMR}}$ においては観測されない。分布度は1.06に等しい。複屈折はエーテル可溶性画分からつくられたフィルムを約25℃でホットステージ偏光顕微鏡における直交ニコルプリズ

- 54 -

B. フィルム製造及び試験

種々の厚さのフィルムを225℃で圧縮成形することによつて部分Aに記載の生成物からつくり、続いて5-10℃の水中で急冷する。弾性挙動は、22-4.2ミル(0.056-0.011 mm) フィルムをそれらの元の長さの100%、200%及び300%に伸ばし、応力を除去し、そして1時間緩和せしめることから成る延伸-回復試験により測定する。それらが回復する程度を測定する。結果を下記表に示す。百分率で示した回復は、

$$100 \times \frac{(\text{最大延伸時伸び} - \text{緩和の長さ})}{(\text{最大延伸時長さ} - \text{元の長さ})}$$

として定義される。

伸 び	回 復
100%	92%
200%	91%
300%	88.5%

- 56 -

熱収縮可能なフィルムを二軸配向により製造する。80ミル10.76mmフィルムを125℃で2分間加熱し、125℃及び10000分の重速度で垂直な方向に同時に4倍延伸し、125℃延伸温度で5分間アニーリングせしめ、冷却し、そして延伸機から除去し、然る後、それは(3.75X)に緩和する。次いでフィルム収縮を種々の温度で測定して下表に示す結果を得る：

収縮温度	収縮	収縮張力*
75℃	9%	24 psi (1.7 Kg/cm ²)
100℃	26%	35 psi (2.4 Kg/cm ²)
125℃	54%	56 psi (3.9 Kg/cm ²)

* ASTM D-2888-69

実施例 5

シクロヘキササン中のテトラネオフィルジルコニウムの0.00125M溶液を調製する。294ml/hの速度でテトラネオフィルジルコニウムの0.00125

- 57 -

オートクレーブ中25分の保持時間の後、希釈した触媒懸濁液を1850 psi (130 Kg/cm²)及び85℃に保持され、攪拌された253mlステンレス鋼製の重合容器に連続的に供給し、そこでそれをプロピレンと接触させる。プロピレンを592 ml/hの速度で供給されているシクロヘキササンの流れ中へ導入することにより386 g/hの速度でプロピレンを供給する。シクロヘキササン250 ml/hの自加の流れは攪拌機に対してフラッシュとして供給し、そして生成物流れを、反応器中の見かけの滞留時間が約7.6分であるように全フィードと同じ速度で抜き出す。生成物混合物をチャンバに通し、そこでシクロヘキササンのイソプロパノールの0.00836M溶液を523 ml/hの速度で添加することにより触媒を失活させる。

ポリプロピレンの溶液を制御された減圧弁を通

- 59 -

M溶液を、そして減圧1mlにつき、0.0874 gのアルミナの懸濁液を1.4 g Al₂O₃/hの速度でステンレス鋼製の961 ml容量の攪拌されたオートクレーブ中へフィードし、そこでそれを51℃に保持したヘキササン161 mlで希釈することによりアルミナ上にネオフィルジルコニウムアルミネートを含有して成る活性な支持された触媒の懸濁液を調製する。1000℃の鹽浴中で乾燥しそして78°Fにて16時間50分相対湿度雰囲気との接触により再水和させ、次いでN₂流中で400℃にて4時間加熱することにより再乾燥してアルミナを製造する。テトラネオフィルジルコニウムと活性化アルミナ間の反応がネオフィルジルコニウムアルミネートを生成せしめるべく約117分の保持時間の後、触媒懸濁液を同じ速度で258 mlステンレス鋼オートクレーブに連続的に供給し、そしてシクロヘキササン158 ml/hで希釈する。

- 58 -

して50℃に保持された生成物受器へ連続的に排出する。重合体生成物をアセトン処理により分離する。沈降した重合体をアセトンの存在下にワーリング(Waring)ブレンダー中で細かく切る。重合体小片をフード中で空気乾燥し、次いで熱入れロール機中で乾燥する。1時間につき12 gの生成物を製造する。

生成物は30の固有粘度、44分のアイソタクチック含有率及び150℃の軟点を有する。

全重合体の80ミル10.76mmフィルムを生成物の試料を180℃で熱圧縮成形することにより製造する。このフィルムの試料を1分間につき20インチ(51 cm)で伸長させ、そしてただちに同じ速度で応力0に回復させると、それらは89%の平均残留伸びを示す。破断するまでの応力-変形試験におけるこのフィルムの他の試料は780%伸びにおいて1506 psi (106 Kg/cm²)

- 60 -

cd) の破断時引張強度を示す。これらの決定においては峰伏点は観察されない。

全電台体を弗憚ジエチルエーテルで抽出し、次いでエーテル不溶性画分を弗憚ヘキサンで抽出する。下記のデータが得られる：

画 分	全電台 体の量	7 in ^h	アイソタク チック量	融 点
エーテル可溶性	47	24	14	56℃
ヘキサン可溶性	23	3.8	47	111℃
ヘキサン不溶性	30	3.3	65	155℃
全電台体		30	44	150℃

エーテル可溶性画分から形成されたフィルムを室温で直交偏光板間で延伸する時に復屈折は明瞭に見られる。1 多のアイソタクチック結晶化度が¹³C_{NMR}により決定されそして27 cal/gのΔH_fが観測される。シンジオタクチックペンタッドの減少は¹³C_{NMR}においては観測されない。分布度

- 61 -

て更に1.5時間攪拌することにより触媒スラリーを調製する。

オートクレーブを排気して、約50 mm Hgにて1分間排気した過剰のプロピレンを除去し、そして0℃より低く冷却しする。500 rpmでの攪拌を開始し、そしてオートクレーブにプロピレン795 gを仕込む。系を25℃1圧力130 p s i、9.1 Kg/cm²に加温し、そして水を水系分圧が30 p s i (2.1 Kg/cm²)となるまでオートクレーブに導入する。内部圧力は185 p s i (12.9 Kg/cm²)に上昇し続ける。触媒スラリーを実施例1における如くして注入する。系を14分間にわたり85℃に加温し、次いで自己発生の圧力1245 - 280 p s i、17.1 ~ 19.6 Kg/cm²にて35 ~ 51℃で1時間加熱し、その後オートクレーブを排気しそして冷却する。生成物をシクロヘキサン1 lに加え、混合物を一夜放置せしめる。次い

- 63 -

は7.6に等しい。復屈折はフィルムを約25℃でホットステージ偏光顕微鏡における直交ニコルプリズム下に見る時にも明らかに見られる。温度を1分間につき10℃で上昇させる時復屈折は約60℃で消失する。エーテル可溶性画分の固有粘度対全電台体の固有粘度の比は0.80である。

実施例 6

A. 電台体製造

攪拌機を備えた1ガロン(3.8 l)ステンレス鋼製オートクレーブを排気しながら150℃で2時間加熱する。真空源を遮断し、プロピレンを50 p s i (3.5 Kg/cm²)の圧力となるまでオートクレーブに仕込み、そして系を室温に冷却せしめる。

アルミナ5.7 g及びシクロヘキサン18.8 mlを18時間攪拌し、トルエン7.2 ml中のテトラネオフィルジルコニウム1.43 mlの溶液を加え、せし

- 62 -

てアセトン1 lを加え、混合物をブレンダー中で攪拌し、生成物を濾過により分離する。アセトンによるこの処理を繰り返す。最終的に生成物を1.5 gのIrganox[®] 1010酸化防止剤を含有する新しいアセトン1 lと共にブレンダー中に入れる。混合物を一夜放置し、そして攪拌する。固体を濾過により分離し、空気乾燥しそして真空オーブン中で70 - 80℃にて4時間乾燥して、固体ポリプロピレン247.3 gを得る。生成物の固有粘度は5.4であり、アイソタクチック含有率は36%であり、融点は144℃である。弗憚ジエチルエーテルで抽出すると、生成物は全電台体の74.5%から成り且つ4.6の固有粘度を有するエーテル可溶性画分を含有することが見出される。ジエチルエーテル中に不溶性である電台体の成分を弗憚ヘキサンで抽出して全電台体の11.4%を濃縮し且つ4.6の固有粘度を有するヘキサン可溶

- 64 -

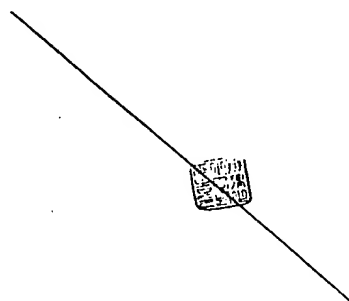
性画分を得る。ヘキサン不溶性画分は全重合体の14.1%を構成し、そして6.1の固有粘度を有する。

エーテル可溶性画分から形成されたフィルムが室温にて直交偏光板間で延伸される時、複屈折が明瞭に見られる。1%のアイソタクチック結晶化度が $^{13}C_{nmr}$ により決定され、そして60℃の融点及び1.5 cal/gの Δh_f が観測される。シンジオタクチックペンタッドの減少は $^{13}C_{nmr}$ によつては観測されない。分布度は6.2に等しい。エーテル可溶性画分の固有粘度対全重合体の固有粘度の比は0.85である。フィルムを約25℃でホツトステージ偏光顕微鏡にて直交ニコルプリズム下に見る時にも複屈折は明瞭に見られる。温度を1分間につき10℃で上昇させる時、複屈折は約88℃で消失する。

生成物の試料を180℃で熱圧縮成形することにより全重合体の31ミル(0.78mm)フィルム

- 65 -

タクポリプロピレン(Pro-fax® 6523、94%アイソタクチック含有率、融点166℃)とブレンドする。約30ミル(0.76mm)厚さのフィルムを180℃で圧縮成形し、300%伸長させ、そして実施例1における如くして緩和させて引張伸びを決定し、次いで20インチ/分(51cm/分)にて破断するまで伸長させる。下記のデータが得られる:



- 67 -

を製造する。このフィルムの試料を1分間につき20インチ(51cm)で300%伸びまで伸長させ、そしてただちに同じ速度で応力0になるまで回復させる時にそれらは41%の平均残留伸びを示す。このフィルムの他の試料は破断までの応力-歪試験において725%伸びにて884 psi(62kg/cm²)の破断時平均引張強度を示す。これらの試験において降伏点は観測されない。

B. ブレンドの製造及び特性

1. エーテル可溶性画分+アイソタクチックポリプロピレン

部分Aに記載のエーテル可溶性画分の部分を0.5% Cyanox® L T D Pチオジプロピオネート及び0.25% Topanol® CA安定剤と共にミルにより粉砕することにより安定化させる。安定化されたエーテル可溶性重合体の試料をゴム用ローラ機で180℃で5分間、種々の量のアイソタク

- 66 -

Pro-fax® 6523	残留伸び %	引張強 破断時引張強 psi(kg/cm ²)	破断時伸び %	降伏点
0	26	568(40)	>1000	なし
5	26	370(26)	910	なし
15	39	940(66)	980	なし
25	68	1400(98)	860	なし
33	110	1720(121)	780	なし
40	128	1660(117)	540	なし
50	207	1860(131)	640	あり (12%伸び にて)

- 68 -

2 全重合体+アイソタクチックポリプロピレン

ン

B 1 部における如くして 0.5 重量部 $\text{Cyanox}^{\text{®}}$ LTDP 及び 0.25 重量部 $\text{Topanol}^{\text{®}}$ CA により安定化された部分 A に記載の全重合体をミルで 180℃ にて $\text{Pro-Fax}^{\text{®}}$ 6523 アイソタクチックポリプロピレンと混合する。180℃ で圧縮成形される 29 ミル (0.74 mm) フィルムの 2 種の試料は 68 重量部の平均残留伸びを有し、他の試料は 780 重量部にて 2000 psi (174.1 Kg/cm^2) の破断時応力/歪引張強度を有する。 $\text{Pro-Fax}^{\text{®}}$ 33 重量部を含有する同じ重合体のブレンドのフィルムは 2 種の試料は 128 重量部の平均引張残留伸びを有する。2 種の他の試料は 680 重量部にて 2272 psi (160 Kg/cm^2) の破断時平均引張強度を有する。何れのブレンドに対しても降伏点は観測されない。

3 エーテル可溶性画分+ヘキサン不溶性画分

- 69 -

系でバージする。バージを終わるにつれて、シクロヘキサン 40 ml 中のアルミナ 1.0 g のスラリーを導入する。水系 1500 psi にて 8 ml (350 Kg/cm^2) を導入し、オートクレーブを 8℃ に冷却し、そしてプロピレン 200 g をシリンダーから加える。オートクレーブを 20℃ に加温し、トルエン 5 ml 中のテトラネオフィルジルコニウム 0.5 ミリモルの溶液を、系を 500 rpm で攪拌しながら実施例 1 における如くして真空下で導入する。温度をただちに 24℃ に上昇させ、約 15 分に 28℃ に上昇させ過剰のプロピレンを排気する時 1 時間で 23℃ に降下させる。得られるゲルをチャンク片に切り、真空下に 70℃ で加熱してすべての揮発分を除去する。弾性ポリプロピレン 55.5 g を得る。

この点で生成物は 8.2 の固有粘度、25 重量部のアイソタクチック含有率及び 144℃ の融点を有す

- 71 -

エーテル可溶性画分とヘキサン不溶性画分 38 重量部を含有する部分 A に記載の全重合体のヘキサン不溶性画分のブレンドを B 1 及び B 2 部分の方法により 150℃ で重合体を一緒にミルにかけることにより調製し、そして 31 ミル (0.79 mm) フィルムを 180℃ で圧縮成形する。2 つの試料は 52 重量部の平均残留伸びを有し、降伏点を持たない。2 つの他の試料は 760 重量部にて 1263 psi (89.1 Kg/cm^2) の破断時平均引張強度を有する。

実施例 7

この実施例は、本発明の弾性ポリプロピレンをミルで粉砕する時エーテル可溶性画分百分率低下及びその画分の固有粘度の低下を説明する。

混拌機を備えた 1 g ステンレス鋼製オートクレーブをシクロヘキサン 500 ml と共に 150℃ で加熱し、シクロヘキサンを真空下に 90℃ で除去し、そしてオートクレーブを 150℃ で 4 時間温

- 70 -

る。それは 57 重量部ジエチルエーテル可溶性画分を含有し、このものは 6.4 の固有粘度、13.9 の分布度、51℃ の融点及び 1.6 cal/g の Δh_f を有する。エーテル可溶性画分からつくられたフィルムを約 25℃ でホットステージ偏光顕微鏡において直交ニコルプリズム下に見る時に複屈折は明瞭に見られる。温度を 1 分間につき 10℃ で上昇させるとき、複屈折は約 85℃ で消失する。

次いで 53 g の生成物を 0.265 g の $\text{Cyanox}^{\text{®}}$ LTDP 及び 0.132 g の $\text{Topanol}^{\text{®}}$ CA 酸化防止剤と共に 180℃ で 10 分間ミルで粉砕する。ミルで粉砕した生成物は 7.5 の固有粘度を持ち、そして 22 重量部エーテル可溶性画分を含有し、このものは 9.1 の固有粘度、3.6 の分布度、49℃ の融点及び 1.7 cal/g の Δh_f を有する。75 - 80 ミル (0.19 - 0.20 cm) のミル粉砕生成物のシートを 180℃ で圧縮成形する。このシート

- 72 -

の試料を1分間につき20インチ(51cm)にて800ポンド伸びまで伸長させ、そしてただちに同じ速度で応力0まで回復させる時に、それらは89ポンドの平均引張残留伸びを示す。このシートの他の試料は破断までの応力-歪試験において910ポンド伸びにて1500 psi (105 kg/cm^2) の破断時平均引張強度を示す。これらの試験において降伏点は観測されない。

実施例 8

実施例7に記載の如く予備調整された実施例7のオートクレーブ中に、シクロヘキサン80ml中のアルミナ2gのスラリーを導入する。オートクレーブを密閉しそしてエチレンで65 psi 全圧まで加圧する。次いで全圧を水素により90 psi に到らしめ、容器を冷却し、そしてプロピレン168gを導入する。系を500 rpm で攪拌するにつれて温度は50℃に上昇し、テトラネオフ

- 73 -

圧縮成形する。このシートの試料を1分間につき20インチ(51cm)で300ポンド伸びまで伸長させ、そしてただちに同じ速度で応力0にまで回復させる時に、それらは87ポンドの平均残留伸びを示す。このシートの他の試料は破断までの応力-歪試験において900ポンド伸びにて700 psi (49 kg/cm^2) の平均引張強度を示す。これらの決定において降伏点は観測されない。

合体した(combined)エチレン含有率は $^{13}\text{C}_{\text{nmr}}$ により決定した; Tanaka and Hatada, *J. polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 11 2057 (1973)。参照。Tgはdsc曲線から決定される; Ke (前記)、p 350 参照。

4. [図面の簡単な説明]

添付図面は実施例1に従って製造された本発明の重合体及び市販の高圧にアイソタクチックなポリプロピレン(Pro-Dax 6523)の応力-

- 75 -

イルジルコニウム0.4ミリモルを含有するトルエンの溶液4mlを減圧と共に圧入する。加圧に95℃へ温度の動揺が生じそして重合は温度が徐々に54℃に降下させながら1時間進行せしめられる。過剰のプロピレンを重合温度で排気し、そして生成物から揮発分を窒素バージ及び70℃/0.2mmでの排気により除去する。エチレンから誘導された単位6モル(14重量%)を含有する弾性ポリプロピレン/エチレン共重合体146gが得られる。単離するとそれは固有粘度5.9、エーテル溶解度64ポンド、融点142℃、及びガラス転位温度(Tg)-21℃を有する。エーテル可溶性画分の固有粘度は3.35である。143gの生成物は0.72g Cyanox[®] LTDP及び0.86gのTopanol[®] CA酸化防止剤と共に150℃で10分間ミルで粉砕される。80ミル(0.20cm)厚さのミル粉砕した生成物のシートを150℃で

- 74 -

歪曲線を示す。

特許出願人 イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー

代理人 弁理士 小田 島 平 吉

外1名

